

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-152307

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C23C 4/00

C23C 4/10

(21)Application number : 11-375950

(71)Applicant : NIPPON STEEL HARDFACING CO
LTD
TAKAYOSHI:KK

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : SATO TAKAO
MICHIKATA MASANARI
TAKANO YOSHIRO**(54) METHOD OF FORMING CORROSION RESISTING COMBINED COATING STANDING LONG USE, AND MEMBER HAVING THE COMPOSITE COATING**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a combined coating having corrosion resistance and capable of standing long use.

SOLUTION: The surface of a base material to which prior working for thermal spraying is applied is thermally sprayed with single metal, alloy, cermet or ceramics. Then a highly penetrative sealing solution forming oxide ceramics is applied or impregnated to or into the above surface and aging or heat treatment is performed to carry out sealing. Subsequently, a solution in which vitreous substance-forming components are dissolved or suspended is applied by brush coating or atomization and then dried at ordinary temperature or fired at $\leq 900^{\circ}\text{C}$ to form a vitreous surface layer film. The resultant coating exhibits excellent corrosion resistance to molten metal, acid, alkali, or corrosive gas and can greatly improve the service life of the base material for use under these environments.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Thermal spraying of a single metal, an alloy, a cermet, or the ceramics is carried out to the base material front face which carried out front processing for thermal spraying. The good sealing liquid of the permeability which forms a sealing object in the pore in a sprayed coating after that is applied or sunk in. After performing aging or heat treatment and carrying out sealing, the liquid which dissolved or suspended the glassiness formation component is applied by brush coating or the fuel spray. The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance characterized by forming a glassiness surface coat by calcinating at ordinary temperature desiccation or the temperature of 900 degrees C or less, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 2] The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 which gives the cermet which consists of a single metal, an alloy or a metal, and ceramics as an under coat coat when a thermal spray material is the ceramics, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 3] The formation approach of the compound coat which repeats liquid of the same kind independently, has the corrosion resistance according to claim 1 or 2 which carries out spreading sinking in or carries out spreading sinking in repeatedly combining different-species liquid or, which is repeatedly performed to this combining baking processing, and is equal to a prolonged activity about each of sealing and glassiness coat formation processing.

[Claim 4] The formation approach of the compound coat which faces performing sealing after sprayed-coating-formation, performs spreading impregnation using the sealing liquid containing the ingredient which forms a sealing object in the pore in a sprayed coating, coats the processing liquid which contains a glassiness coat formation component as it is after desiccation, has the corrosion resistance according to claim 1, 2, or 3 calcinated at ordinary-temperature desiccation or the temperature of 900 degrees C or less, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 5] The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 4 which enlarges impregnation depth of sealing liquid when an internal atmospheric pressure applies sealing liquid in a reduced pressure ambient atmosphere lower than 10 to 1 torr, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 6] The liquid with which the liquid of a glassiness coat formation component consists of a raw material which uses the various oxides for glass lining as a principal component. Or the raw material which uses the various oxides for glass lining as a principal component is heated. It is the liquid which uses as a principal component the fine particles which ground after vitrifying, and carried out pulverization. Said glassiness coat formation component 100% of glassiness, the ceramics, It consists of liquid which mixed the work powder of a cermet, a metal (an alloy is included), a

natural mineral, or a natural mineral for the below 70 mass % glassiness component in total. The various oxides in the glassiness 2:30-80 mols after [baking] SiO_2 %. Less than [Al_2O_3 :8 mol %], less than [ZrO_2 :10 mol %], less than [TiO_2 :15 mol %], less than [B_2O_3 :25 mol %], R_xO_y :15-10-mol % (however, R shows one or more sorts, O shows oxygen among alkali metal, alkaline earth metal, and Cr and Pb, and x and y show an atomic number.) it is -- the formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 5 which is the constituted liquid so that it may become a glassiness principal component, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 7] The formation approach of a compound coat that the liquid of a glassiness coat formation component has the corrosion resistance according to claim 1 to 6 which is the liquid which made the solution or these containing the solution containing one of an organometallic compound content solution or an organic metal polymer, and the inorganic metal polymers, or its both contain detailed minerals powder below 70 mass %, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 8] The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 7 whose thickness of the formed glassiness coat is 10-2000 micrometers, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 9] The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 8 whose total thickness of a compound coat is a total of 20-2500 micrometers, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 10] The ceramic coat by which thermal spraying is carried out at the beginning aluminum 2O_3 , aluminum 2O_3 - TiO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 , CaO - SiO_2 , aluminum 2O_3 - ZrO_2 , Cr_2O_3 -aluminum 2O_3 , Cr_2O_3 , or aluminum. The ceramics which is the multiple oxide which consists of one or more sorts of one or more sorts in Ti, Cr, and Fe, Sc, Y, and a rare earth metal. Or the formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 9 which is the ceramics which consists of an oxide of Si and the other metals which contain said multiple oxide more than 5 mass %, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 11] The under coat ingredient of the ceramic coat by which thermal spraying is carried out at the beginning nickel, Cr, [whether it consists of one or more sorts in Co, Fe, Mn, Mo, W, Ti, Nb, aluminum, and Y, and] Said metal or alloy and Cr_2O_3 , aluminum 2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Cr_3C_2 , WC. The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 2 to 10 which is the cermet which consists of one or more sorts of NbC, WB, CrB, TiB, MoB, and ZrB, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 12] The formation approach of a compound coat that the cermet coat by which thermal spraying is carried out at the beginning has claim 1 which is a cermet according to claim 11, or corrosion resistance according to claim 3 to 9, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 13] The formation approach of a compound coat that the sealing liquid of claim 1 has the corrosion resistance according to claim 2 to 12 which is what generates the ceramics of an oxide system spreading or after having carried out impregnation, performing aging or heat treatment and carrying out sealing in a sprayed coating, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 14] The formation approach of a compound coat that sealer has the corrosion resistance according to claim 1 to 13 which is the alcohol of the oxide suspension of an organic resin solution, chromic-acid liquid, inorganic compound colloid liquid, the alcoholic liquid of a metal alcoholic compound, the water solution of a metal chloride or alcoholic liquid, a metallic phosphorus acid chloride water solution, metal hydroxide colloid liquid, and metallic-oxide fines, water suspension, or two or more sorts of these mixed liquor, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 15] The formation approach of a compound coat that sealing and the depth of

penetration by which impregnation is carried out have the corrosion resistance according to claim 1 to 14 which is 8 micrometers or more of a sprayed coating, and is equal to a prolonged activity with the good sealing liquid of permeability.

[Claim 16] An inorganic compound consists of SiO_2 , aluminum 2O_3 , and one or more sorts of TiO_2 and ZrO_2 with inorganic compound colloid liquid, and sealer with the fines the particle size of whose is 5-50nm And that content fines mass 1.0 is received with the colloid liquid which does 5-50 mass % content of this inorganic compound. The formation approach of a compound coat that the alkali-metal silicate as an inorganic binder has the corrosion resistance according to claim 1 to 15 which is the liquid contained at a rate of 0.3-3.0 with the mass ratio, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 17] The formation approach of a compound coat that the inorganic binder contained in sealer has the corrosion resistance according to claim 1 to 16 which is a phosphate system or a nitrate system, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 18] The formation approach of a compound coat that the metal alcoholic compound used for sealer has the corrosion resistance according to claim 1 to 17 which is the alkoxide compound which consists of one or more sorts in Si, aluminum, Ti, and Zr, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 19] The formation approach of the compound coat which has the corrosion resistance according to claim 1 to 18 which adjusts the sprayed coating surface roughness before performing sealing to $R_a=1.5-6$ micrometer, and is equal to a prolonged activity.

[Claim 20] The member characterized by having the corrosion resistance formed of claim 1 thru/or either of 19, and having the compound coat which is equal to a prolonged activity.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Even if this invention is put to a corrosive solution or corrosive gas, it has a strong resistance force to chloride content liquid, such as chemical water solutions, such as a sprayed coating as which there is corrosion resistance and abrasion resistance is required especially a molten-metal bath, an acid, and alkali, and seawater, sulfide content liquid, or corrosive gas, and relates high-tension-proof nature and corona discharge to a lifting at the manufacture approach of a pile coat.

[0002]

[Description of the Prior Art] This invention improves further invention given in JP,8-158034,A proposed previously. Precedence invention performed sealing to a coat in the sprayed coating formation phase below the last thickness, and when it continues and sprayed coating formation was further compared with the conventional method, effectiveness with corrosion resistance improvement still sufficient in the bottom of the severe service condition of a certain thing was not expectable.

[0003] Moreover, although it is said that it carried out for thermal spraying of the mixture of the one or more sorts of ingredients and the glass ingredient which invention indicated by JP,9-217163,A performed under coat thermal spraying on the front face of an iron steel base material, and were chosen from a metal, an oxide, boride, carbide, and a carbide cermet on it, unescapable penetration pore existed in the coat and this invention had left the problem, in order to form a glassiness mixing coat by thermal spraying.

[0004] As invention which considered forming so that penetration pore may not produce a glassiness coat as the point in the re-announcement patent W No. 096/27694 official report (official-report issuance: April 28, Heisei 10) by which international disclosure was carried out on September 12, Heisei 8 The glassiness raw material which uses an oxide as a principal component for the base material in which the under coat sprayed coating was formed on the front face. Glass lining or porcelain enamel credit containing crystallized glass is performed, and the technique which forms a coat is indicated by by calcinating in 500-1000 degrees C for 0.5 to 10 hours, or being immersed into a melting glassiness raw material. Since there is no penetration pore in a surface glass coat by this approach -- penetration pore -- there is nothing -- **** -- it looks like. However, when the glass coat which is comparatively easy to wear out was exhausted, penetration pore occurred again, there is a fault whose corrosion resistance is lost and the range which can be constructed was restricted.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In said advanced technology, the technical establishment which forms the compound coat which evasion becomes from the sprayed coating which is equal to the prolonged activity without the difficult

penetration pore, and a glassiness coat how, or loses the penetration pore of the sprayed coating itself and the penetration pore of a glassiness coat, respectively is required. And it is required for peeling resistance to be high, to have a strong resistance force also to a thermal shock on the occasion of practical use, and to excel in abrasion resistance and corrosion resistance. It aims at this invention canceling the trouble in said conventional technique, and offering the outstanding coat formation approach that a property can be demonstrated.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention person etc. performs sealing to the ceramics or the cermet-spraying coat itself which was formed in the base material front face, although he forms a glassiness coat in the front face further and considers as a compound coat, he does the knowledge of the effective thing, and came to complete this invention.

[0007] This invention made based on the aforementioned knowledge on the base material front face which carried out front processing for thermal spraying Thermal spraying of a single metal, an alloy, a cermet, or the ceramics is carried out. The good sealing liquid of the permeability which forms a sealing object in the pore in the sprayed coating is applied or sunk in. After performing aging or heat treatment and carrying out sealing, the liquid which dissolved or suspended the glassiness formation component is applied by brush coating or the fuel spray. The member characterized by having the corrosion resistance characterized by forming a glassiness surface coat, and having the formation approach of the compound coat which is equal to a prolonged activity, and said compound coat is made into the summary by calcinating at ordinary temperature desiccation or the temperature of 900 degrees C or less.

[0008]

[Embodiment of the Invention] A configuration and an operation of this invention are explained. In this invention, by losing the penetration pore of under coat sprayed coating itself, and forming a glassiness coat on it, even if it wore out locally the surface glassiness coat which carried out processing which loses penetration pore, importance developed making it be hard to produce penetration pore in a coat as a whole.

[0009] In this invention, thermal spraying of a metal, the ceramics, or a cermet is first performed on a base material front face. In the case of ceramic thermal spraying, an under coat is given in advance as occasion demands. Since the front face [that thermal spraying is carried out] is generally relative roughness $Ra=3-5$ micrometer, depending on a product, it polishes lightly, or it performs relative roughness adjustment blasting, and considers as $Ra=1-6$ micrometer relative roughness. This is a thing which heightens the adhesion force with the following glassiness coat and to perform for accumulating. When Ra is small, the adhesion force of a glassiness coat declines, and when Ra is too large, a problem may be produced in the adhesion of the sprayed coating which carried out sealing, and a glassiness coat.

[0010] Next, after applying sealer, sinking in, and carrying out ordinary temperature desiccation to said thermal-spraying front face or calcinating below 450 degrees C after desiccation if needed, glassiness coat formation is performed. The permeability when applying as sealer is high, and the liquefied thing which generates oxide ceramics with heating is recommended. The gel thing which suspended sealing component powder is also usable.

[0011] Depending on the class of the sealer to be used or glassiness coat formation agent, sealing and glassiness coat formation processing mentioned later are repeatedly performed through each phase of spreading, impregnation, desiccation, or baking processing, or the whole. As a solution which carries out repeat spreading, a

thing of the same kind can also be used combining liquid of a different kind. As a result, effectiveness of this invention can be made much more remarkable.

[0012] When performing sealing, it is effective to carry out in a low voltage ambient atmosphere 10 to 1 torr or less in order to remove the gas in pore in a coat. Grade maintenance is carried out for at least 15 minutes in front of sealing and into this low voltage ambient atmosphere, and spreading, impregnation, etc. are processed in that condition. For the reason under reduced pressure, volatilization of sealing liquid becomes large, but attraction with a vacuum pump is performed also during paint. Although spreading may be performed by making it spout from a nozzle, when carrying out to a roll surface, it is desirable to carry out with a sponge roll etc.

[0013] As for sealer, what permeates deeply into a sprayed coating, ceramics-izes and performs sealing is desirable. Therefore, alcohol including the solution of heat-resistant organic resin ceramic suspension, the chromic acid which generates Cr_2O_3 with heating, and the inorganic metallic compounds which generate a metallic oxide by calcinating and colloid liquid, a metal alkoxide alcoholic solution, the water solution of a metal chloride or an alcoholic solution, a metallic phosphorus acid chloride water solution, the colloid liquid of a metal hydroxide, and metallic-oxide superfines, water suspension, or two or more sorts of these mixed liquor are recommended.

[0014] It makes a sealing effect high that osmosis in the sprayed coating of sealer is at least 8 micrometers or more. When there is little depth of penetration, the synergistic effect with the glass coat performed later cannot be expected, either. When using colloid liquid as sealer, a thing 5-50 mass % including superfines with a particle size of 5-50nm is good. And alkali-metal silicate 3, for example, Na_2SiO_3 , is added with the mass ratio of 0.3-3.0 as an inorganic binder to the fines mass 1.0 of colloid. The operation which becomes $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ etc. and heightens the bonding strength between ceramics after sealing is carried out.

[0015] As an inorganic binder, the compound of a phosphate system or a silicate system can be used. For example, NaPO_3 generates Na_2O by baking, and NaHSiO_3 turns into $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ etc., and heightens the bonding strength between ceramics. The alkoxide alcoholic system ingredient as sealer is excellent in permeability and drying, has the description which can be applied in the state of a solution, and can demonstrate a sealing effect to the maximum extent. It is typical, and especially the alkoxide alcoholic solution of Si, aluminum, Ti, and Zr forms the oxide of said metal, and is effective for sealing. It may be better for this inner Si to have become a glass component, and to stop a content comparatively low, since a coefficient of thermal expansion is also small.

[0016] The formation of a glassiness coat performed after the aforementioned sealing is brush coating or a thing which carries out spray coating, and dries this, or is calcinated if needed on said sprayed coating front face which carried out sealing about the solution which melted the glassiness raw material to the solvent. The liquid which made glassiness raw material powder suspend may be used, and burning temperature is performed below 900 degrees C. The lower one of whenever [the point which lessens deformation of a base material to / stoving temperature] is good at temperature required for vitrification.

[0017] Although heat treatment of a glassiness coat performed if needed is based on the simple heating method by the hot blast generating machine or the infrared lamp, the heating method in a furnace, or a burner heating method, it is chosen by the construction material of a glassiness coat, the configuration of a coating-ed object, etc. which means is adopted.

[0018] What contained the coefficient-of-thermal-expansion component which matched the coefficient of thermal expansion of a sprayed coating ceramic

component as a raw material which forms a glassiness coat is selected. The coefficients of thermal expansion of the sprayed coating ceramics are about five to 10×10^{-6} / K comparatively highly, as aluminum $2O_3$ and the ZrO_2 grade which are the component see.

[0019] Since the glassiness coat formation liquid applied so that it may become a finish layer must be used as non-pore, it turns into a solution containing many $SiO(s)$ 2 and the B- $2O_3$ grades which are a glass formation component. Moreover, pulverization of the raw material which once calcinated and was vitrified may be carried out, and you may use it as viscous liquid. In component, in that case, 100% of glassiness, the ceramics, a cermet, It consists of liquid which mixed the work powder of a metal (an alloy is included), a natural mineral, or a natural mineral for the below 70 mass % glassiness component in total. The various oxides in the glassiness 2:30-80 mols after [baking] SiO %, Less than [aluminum $2O_3$:8 mol %], less than [ZrO_2 :10 mol %], less than [TiO_2 :15 mol %], less than [B- $2O_3$:25 mol %], $RxOy$:15-10-mol % (however, R shows one or more sorts, O shows oxygen among alkali metal, alkaline earth metal, and Cr and Pb, and x and y show an atomic number.) it is -- it is the liquid constituted so that it might become a glassiness principal component. That is, it tends to be made high-melting, the content of aluminum $2O_3$ and ZrO_2 grade which cannot serve as glassiness easily tends to be stopped low, and it is going to form the glassiness coat which uses SiO_2 and B- $2O_3$ grade as a principal component. In addition, the component chemical formula indicated in a claim and the text shows the representation presentation, and is not restrained by the atomic ratio of a chemical formula.

[0020] Organic or inorganic metal polymer solutions, for example, silicon polymer solution silica gel, such as an organometallic compound, i.e., a metal alkoxide alcoholic solution etc., ORGANO polysilane, polycarbosilane, the poly meta ROKARUBO silane, a polysiloxane (silicon), a PORIBORO siloxane, etc. are used for glassiness coat formation coating liquid. Moreover, what detailed minerals powder, i.e., ceramic powder, a metal powder, or natural mineral powder could make these contain below 70 mass %, and the solution gelled, and became colloid may be used.

[0021] The thickness of the glassiness coat formed is also important and the desirable range is 10-2000 micrometers. If, and there will be no effectiveness of a coat and it will exceed 2000 micrometers, increase and detachability will become large about the thermal stress at the time of heating and cooling. [too] Similarly, as a result of also examining the overall thickness of a compound coat, it was checked that the desirable range is 20-2500 micrometers.

[0022] As a ceramic coat which carries out thermal-spraying formation, on a base material front face before glass coat formation aluminum $2O_3$, aluminum $2O_3$ - TiO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 , CaO - SiO_2 , aluminum $2O_3$ - ZrO_2 , Cr_2O_3 -aluminum $2O_3$, Cr_2O_3 , or aluminum. The multiple oxide ceramics which consists of one or more sorts in Ti, Cr, and Fe and one or more sorts in rare earth system metals, such as Y, Sc, Ce, and La, is selected from points, such as adhesion force over ceramic melting temperature and a base material, and a coefficient-of-thermal-expansion difference with a base material metal. Many of especially multiple oxides have the low melting point, and adhesion with the glassiness coat formed in the front face becomes good. Therefore, it is desirable to contain more than 5 mass % as an amount of a multiple oxide. Of course, you may be a whole-quantity multiple oxide.

[0023] In the case of a ceramic sprayed coating, a metal or cermet coat thermal spraying can also be used together as an under coat. In this case, it cannot be overemphasized that the under coat material which improves the adhesion force with a ceramic coat is selected. As an under coat ingredient, nickel, Cr, Co, Fe, Mn, Mo, Consist of one or more sorts in W, Ti, Nb, aluminum, and Y, or Said metal or alloy and

Cr₂O₃, aluminum₂O₃, TiO₂, Y₂O₃, ZrO₂, Cr₃C₂, WC, The cermet which consists of one or more sorts of NbC, WB, CrB, TiB, MoB, and ZrB is a desirable component system, it is used as bond material of a base material metal and a ceramic sprayed coating, and the adhesion force of the ceramic sprayed coating to a base material can be improved. 10-50 micrometers of the thickness of a bond layer are enough. To a base material side, it is high in the rate of a metal phase, and it is also possible to apply the dip spraying process which attached the concentration gradient in component to a ceramic-flame-spraying film side so that the content rate of a ceramic component may be made high.

[0024] As a cermet coat which carries out thermal-spraying formation, the alloy which makes a principal component one or more sorts of metals or it which is chosen from Co, Cr, nickel, Mo, Fe, aluminum, Ti, Nb, W, Mn, and Y, and a ceramic component are constituted from one or more sorts in carbide, an oxide, and boride by the base material front face before glass coat formation.

[0025] As a metal phase, Co, nickel, Fe, Mn, etc. are desirable as a matrix component, and Cr, Mo, W, Ti, Nb, etc. act effective in the consolidation of a metal phase, corrosion resistance improvement, etc. Moreover, Al, Ti, Y, etc. are components it is indicated to be that it is effective in oxidation-resistant improvement and improvement in bonding strength with a ceramic phase.

[0026] Although the compound of heavy metal rather gives a good result comparatively in respect of coat adhesion as a ceramic component which constitutes a cermet coat in order to perform coat formation by thermal spraying, both carbide an oxide and boride can be used. But since the glassiness coat followed and formed is an oxide system, the point of the compatibility to an oxide system may be good. Moreover, the point of an affinity with a metal to carbide may be desirable.

[0027] Among the ceramic components which constitute a cermet coat, as carbide, as WC, Cr₃C₂, NbC, and an oxide, aluminum₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and Cr₂O₃, and Y₂O₃ are used, and WB, CrB₂, TiB₂, MoB, ZrB, etc. are used as boride. Even if these are independent, they can also use various *****. It cannot be overemphasized that this cermet coat can apply as under coat material of a ceramic coat.

[0028]

[Effect of the Invention] Since sealing of the sprayed coating give to a base material be carry out with the oxide system ceramics and coating of the glassiness coat be carry out to the surface, there be no penetration pore, the corrosion resistance which be excellent to molten metal, an acid, alkali, or corrosive gas be show, the activity life of the base material use for these environments improve remarkably, the compound coat formed of this invention as explained above have large industrial value, and it be very useful on industry.

[0029]

[Example] This invention is not limited by this although an example explains concretely the effectiveness which was excellent in above mentioned this invention. The compound coat which consists of a sprayed coating in which sealing was carried out by the example which carries out the example after-mentioned, and a glassiness coat was created by each approach, and it checked about those properties.

[0030] The example of thermal spraying (a chemical entity is mass %)

(1) The example 1 (U-1) of under coat thermal spraying

It is the example 2 (U-2) of thermal-spraying (2) under-coat thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the WC-12%Co-30%WB grain size of 10-50 micrometers, and spray granulation powder. It is the example 3 (U-3) of thermal-spraying (3) under-coat thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the Cr₃C₂-25%NiCr grain size of 10-45 micrometers, and spray granulation powder.

CoNiCrAlY (32%nickel, 21%Cr, 8%aluminum, and 0.5%Y, commercial item of Remainder Co)

It is the example 4 (U-4) of thermal-spraying (4) under-coat thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the grain size of 10-50 micrometers, and powder.

CoCrAlY (23%Cr, 13%aluminum, and 0.5%Y, commercial item of Remainder Co)

It is thermal spraying [0031] so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the grain size of 10-50 micrometers, and powder.

(5) The example 1 (C-1) of topcoat-less thermal spraying

It is the example 2 (C-2) of thermal-spraying-(6)--topcoat-less thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the WC-12%Co-30%WB grain size of 10-50 micrometers, and spray granulation powder.

It is the example 3 (C-3) of thermal-spraying-(7)--topcoat-less thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the Cr3C2-25%NiCr grain size of 10-45 micrometers, and spray granulation powder. WC-25%NiCr (commercial item)

It is thermal spraying [0032] so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the grain size of 10-45 micrometers, and powder.

(8) The example 4 (C-4) of topcoat-less thermal spraying

Cr3C2-25% (Hastelloy C)

It is the example 5 (M-1) of thermal-spraying-(9)--topcoat-less thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the grain size of 10-45 micrometers, and spray granulation powder.

It is the example 6 (M-2) of thermal-spraying-(10)--topcoat-less thermal spraying so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about nickel-Cr commercial item powder 20%.

CoNiCrAlY (32%nickel, 21%Cr, 8%aluminum, and 0.5%Y, commercial item of Remainder Co)

It is thermal spraying [0033] so that it may become 50-micrometer thickness by high-speed oxy fuel spraying about the grain size of 10-50 micrometers, and powder.

(11) The example 1 (T-1) of topcoat thermal spraying

It is the example 2 (T-2) of thermal-spraying (12) topcoat thermal spraying so that it may become 30-micrometer thickness with a plasma metal spray machine about the thermal spray material which mixed Cr 2O3 and Y2O3 the said mol every, calcinated 1600 degrees C for 4 hours, carried out grinding classification of this in the oxidizing atmosphere after shaping, and was used as powder with a grain size of 10-45 micrometers.

aluminum2O3-10% TiO2 (commercial item)

It is thermal spraying [0034] so that it may become 50-micrometer thickness with a plasma metal spray machine about the above-mentioned thermal spray material. The example of sealing (a chemical entity is mass %)

(1) The example 1 (F-1) of sealing

450 degrees C of dichromic acid water solutions are heat-treated after impregnation to a sprayed coating 6% for 1 hour, and it is the example 2 (F-2) of sealing (2) sealing.

180 degrees C of 10% alcoholic solutions of the alkoxysilane system SiO2 are heat-treated after impregnation to a sprayed coating for 1 hour, and it is the example 3 (F-3) of sealing (3) sealing.

450 degrees C of sealing liquid which mixed inorganic colloid SiO2:30%, the solution which consists of remainder water Na2O:0.5%, and the inorganic binder solution which consists of SiO2:30% remainder water Na2O:10% by 1:1 are heat-treated after

impregnation to a sprayed coating for 1 hour, and it is sealing [0035]. (4) The example 4 (F-4) of sealing

200 degrees C of sealing liquid which mixed the colloid water solution which contains ZrO_2 colloid 40% in 20% alcohol and the water mixed solution of the alkoxysilane system SiO_2 by 1:1 are heat-treated for 30 minutes after impregnation to a sprayed coating, and it is the example 5 (F-5) of sealing (5) sealing.

The organic solvent solution which includes SiO_2 superfines 10% by aversion hardenability acrylic resin is left after brush coating and in ordinary temperature for 2 hours, and they are temperature up and the example 6 (F-6) of 1-hour maintenance (6) sealing to after and 80 degrees C.

450 degrees C is heat-treated by the ordinary pressure after applying to a sprayed coating in the interior of a room which decompressed the dichromic acid water solution to 10 to 1 torr 6% for 1 hour, and it is the example 7 (F-7) of sealing (7) sealing.

It is 3-hour neglect [0036] in [after applying to a sprayed coating] ordinary temperature and ordinary pressure in the interior of a room which decompressed the organic solvent solution which includes SiO_2 superfines 10% to 10 to 1 torr by aversion hardenability acrylic resin. The example of a glassiness coat (a chemical entity is mass %)

(1) The example 1 (G-1) of a glassiness coat

After carrying out spray spreading of what added the silicon system metal alkoxide and the zirconia system metal alkoxide to 30% ethanol solution mixed at a rate of 3:1 10% (diameter of 10-40 micrometer) of powder of the yttrium stabilization ZrO_2 , it dries after **, and 500 degrees C is calcinated for 1 hour. This is repeated 3 times and it is the example 2 (G-2) of a formation (2) glassiness coat about the coat of 50micromum thickness.

1.5% of amine system curing agents is added to the organic metal polymer (trade name TX-300:[stock] hawk reed company make) which aluminum $2O_3$ and an epoxy system organic compound come to combine, it adds 10%, thinner is diluted, and 100micrometers/time in thickness are coated with an air spray. 180 degrees C is calcinated after temperature up in 20 degrees C /after desiccation for 4 hours in an hour. It is formation [0037] about the coat of 200 micrometer thickness of 2 times repeats in this. (3) The example 3 (G-3) of a glassiness coat

A curing agent is added to the coating agent (trade name TX-400:[stock] hawk reed company make) which added sheet silicate mineral powder to the organic solvent solution of the organic metal polymer which consists of a silicon polymer with a diphenyloxy radical, and was mixed, it adds 15%, thinner is diluted, and 100micrometers/time in thickness are coated with an air spray. After carrying out a 100micrometers [/time] two-layer eye, and the 3rd layer 100micrometers [/time] coating similarly after 4-hour desiccation in ordinary temperature, desiccation hardening is carried out in ordinary temperature for three days, and it is a glass coating frit for elevated-temperature-proof [formation (4)] gas corrosion (G-4) about a coat.

trade name TX-800:Hawk Reed company make (Na_2O and K_2O :17-mol % --) MgO and CaO :nine-mol % and $2O_3$:4 mol [of aluminum] %, ZrO_2 :4 mol %, Raw material powder is blended so that it may become B-20 3:15 mol, and % and seven mols of SiO_2 :44 mol % other %. It is 800 degrees C and 1-hour baking [0038] after spray spreading and desiccation to 50 micrometer thickness of things which mixed the 8% Y_2O_3 partially-stabilized-zirconia powder (10-30-micrometer powder) of the weight for glassiness, and this weight to what added and carried out wet-mill **** of a slip viscosity adjustment additive and the water. (5) The glass coating frit for acid-proof (G-5)

So that it may become a component for acid-proof Na₂O:17.5-mol %, MgO, CaO: 2.5-mol % and 2O₃:0.5 mol [of aluminum] % and 2:2.5-mol [of ZrO(s)] %, Raw material powder is blended so that it may become B-2O 3:9 mol, and % and five mols of SiO₂:63 mol % other %. It is a glass coating frit for 1-hour baking (6) heatproofs (G-6) after spray spreading and desiccation and at 870 degrees C to 50-micrometer thickness about what added a slip viscosity adjustment additive and water and was mixed by the wet mill.

Na₂O, K₂O:17.5-mol % and MgO, CaO:2.5-mol %, 2O₃:0.5 mol % and 2:2.5-mol [of ZrO(s)] % and B-2 O 3:9-mol % of aluminum, It is the example 7 (G-7) of a 1-hour baking (7) glassiness coat after spray spreading and desiccation and at 870 degrees C to 70-micrometer thickness about what blended raw material powder so that it might become SiO₂:63 mol % and % [five mols / of other], added 20% of Cr 2O₃, and water to the slip viscosity adjustment additive, and was mixed by the wet mill.

In case polycarbosilane is manufactured by the pyrolysis rearrangement reaction from polysilane, a titania type metal alkoxide is added, the poly CHITANOKARUBO silane is built, 40% solution which added the organic solvent is dried after brush coating coating, and it is heating baking [0039] to 830 degrees C. The example of a coat as the example of a compound coat formed in the example 1 molten-metal corrosion resistance examination base material (construction material SUS316L, dimension phix300mm rod of 30mm) of this invention and an example of a comparison was formed, and the test piece for examining the wettability to molten metal and reactivity was created. Each sprayed coating thickness in this case (in the case of U, T, and each C) was set to 50 micrometers. The immersion (450 degrees C)-during melting zinc bath test result which investigates the wettability and reactivity over molten metal and which went to accumulate is shown in a table 1. No.1-3 are an example of this invention, and No.4-7 are an example of a comparison.

[0040]

[A table 1]

分類	No.	皮 膜 組 成			試験日数 (日)		
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	20	40	80
本 発 明 例	1	WC-12Co-30WB(C-1)	クロム酸系(F-1)	SiO ₂ -ZrO ₂ 系(G-1)	◎	◎	○
	2	WC-12Co-30WB(U-1) +YCrO ₃ (T-1)	SiO ₂ 溶射系(F-3)	SiO ₂ -ZrO ₂ 系(G-1)	◎	◎	◎
	3	WC-12Co-30WB(C-1)	クロム酸系溶射(F-6)	SiO ₂ -ZrO ₂ 系(G-1)	◎	◎	◎
比 較 例	4	WC-12Co-30WB(C-1)	——	SiO ₂ -ZrO ₂ 系(G-1)	◎	○	△
	5	WC-12Co-30WB(C-1)	——	——	△	×	×
	6	WC-12Co-30WB(C-1)	クロム酸系(F-1)	——	◎	○	×
	7	WC-12Co-30WB(U-1) +YCrO ₃ (T-1)	——	——	○	△	×

註：化学成分数値は質量%

◎：健全 ○：一部亜鉛付着あるが健全

△：皮膜腐食または皮膜一部剝離 ×：皮膜腐食大または皮膜全面剝離

[0041] although it took [20 days, 40 days, and] out after immersion on the 80th and comparison examination of wettability and the reactivity was carried out during the melting zinc bath, it turns out that the compound coat of the thermal-spraying + sealing + glassiness coat formed by this invention approach is markedly boiled from the thing of the example of a comparison, and it excels. Although this example was the result of applying to a melting zinc plating bath, the same result was obtained even if applied to the melting aluminum plating bath and -50% aluminum plating bath of melting zinc.

[0042] To the corrosion-resistant examination test piece for example 2 boiler tubes (construction material SUS 304, dimension 50mmx30mmx5mm), like the example 1, the example of a coat as the example of a compound coat formed of this invention and an example of a comparison was formed, the following fused salt powder was put on these test pieces, and it held in the gas of gas constituents at 500 degrees C. The result is shown in a table 2. No.8-10 are an example of this invention, and No.11-15 are an example of a comparison.

Fused salt component NaCl : Seven mols KCl:1 mol 2:9 mol of CaCl(s) 2:3 mol of MgCl(s) Gas presentation O₂:7% CO₂:12% HCl:500ppm SO₂:100ppm H₂O:8% N₂: Remainder Processing temperature 500 degrees C [0043]

[A table 2]

分類	No.	皮 膜 組 成			試 験 時 間 (時間)				
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	100	300	500	700	1000
本 発 明 例	8	Cr ₃ C ₂ -25(ハステロイ)(C-4)	クロム酸系(F-1)	ガラスコーティングフリット TX-800(G-4)	○	○	○	○	○
	9	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(U-2) +YCrO ₃ (T-1)	クロム酸系(F-1) (加酸せず)	ガラスコーティングフリット TX-800(G-4)	○	○	○	○	○
	10	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	アルコキシシラン系 (F-4)	ガラスコーティングフリット TX-800(G-4)	○	○	○	○	△
比 較 例	11	インコネル 6 2 5 板材			△	△	△	×	—
	12	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	クロム酸系(F-1)		△	×	—	—	—
	13	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2) +YCrO ₃ (T-1)	クロム酸系(F-1)		○	△	×	—	—
	14	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)		ガラスコーティングフリット TX-800(G-4)	○	○	○	△	×
	15	20Ni-Cr(M-2)		ガラスコーティングフリット TX-800(G-4)	○	○	△	×	—

註：化学成分数値は質量%

○：健全

△：皮膜少し腐食または一部剝離

×：皮膜腐食大または全面剝離

[0044] The example of a coat as the example of a compound coat formed of this invention and an example of a comparison was formed, these were immersed in the sulfuric-acid solution 10%, and days until a sprayed coating exfoliates were compared with the same test piece as the corrosion-resistant examination example 2 over example 3 aqueous acids. A result is shown in a table 3. No.16-22 are an example of this invention, and No.23-26 are an example of a comparison.

[0045]

[A table 3]

分類	No.	皮 膜 組 成			試 験 時 間 (時 間)					
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	100	200	400	800	800	1000
本 発 明	16	NiCr(M-1)	SiO ₂ コロイド系 (F-3)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	×
	17	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	クロム酸系(F-1)	耐酸用コーティング フッ素系(G-5)	○	○	○	○	○	○
	18	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	SiO ₂ コロイド系 (F-3)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	×
	19	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	アクリル系 (F-5)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	○
	20	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	アクリル系 糊状 (F-7)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	○
	21	WC+20NiCr(C-3) +YCrO ₃	SiO ₂ コロイド系 (F-3)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	×
	22	CoNiCrAlY(U-3) +YCrO ₃ (T-1)	クロム酸系(F-1)	有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	○	○
	23	基材のまま		有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	×	—	—
比 較 例	24	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)	クロム酸系(F-1)		○	○	×	—	—	—
	25	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-2)		有機金属ポリマー系 TX-300(G-2)	○	○	○	○	×	—
	26	CoNiCrAlY(U-3) +YCrO ₃ (T-1)	クロム酸系(F-1)		○	○	○	×	—	—

註：化学成分数値は質量%

○：健全

△：皮膜少し腐食または一部剝離

×：皮膜腐食大または全面剝離

[0046] As for days until a sprayed coating exfoliates, it turns out that the example of this invention is long compared with the example of a comparison, and corrosion resistance is excellent. This is the compound effectiveness by eburnation of the sprayed coating being carried out by sealing, and coating a glassiness coat on it, and it is because osmosis of a sulfuric-acid solution is barred more.

[0047] To the corrosion-resistant examination test piece (construction material SS 400, dimension 50mmx30mmx5mm) to corrosive gas of 4400 degrees C or less of examples The example of a coat as the example of a compound coat formed of this invention and an example of a comparison is formed like an example 2 or 3. These test pieces were put at 350 degrees C among N₂ controlled atmosphere containing Cl₂ gas 1000ppm seven days, for 14 days, for 28 days, for 42 days, and for 56 days, and comparison examination of the surface situation was carried out. The result is shown in a table 4. No.27-29 are an example of this invention, and No.30-34 are an example of a comparison.

[0048]

[A table 4]

分類	No.	皮 膜 組 成			試 験 日 数 (日)				
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	7	14	28	42	56
本 発 明 例	27	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$	クロム酸系(F-1)	シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	○	○	○
	28	$\text{CoNiCrAlY}(U-3)$ + $\text{YCrO}_3(T-1)$	アルコキシシラン系 (F-2)	シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	○	○	○
	29	$\text{CoCrAlY}(U-4) + (\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{TiO}_2)(T-2)$	アルコキシシラン系 (F-2)	シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	○	○	×
比 較 例	30	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$	アルコキシシラン系 (F-2)		×	—	—	—	—
	31	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$		シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	○	×	—
	32	基材のまま		シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	×	—	—
	33	$\text{CoNiCrAlY}(U-3)$ + $\text{YCrO}_3(T-1)$			○	×	—	—	—
	34	$\text{CoNiCrAlY}(U-3)$ + $\text{YCrO}_3(T-1)$		シリコンポリマーコロイド 系TX-400(G-3)	○	○	○	×	—

註：化学成分数値は質量%
○：健全 ×：皮膜剝離

[0049] When elevated-temperature maintenance is carried out from a test result in the corrosive gas ambient atmosphere in which Cl_2 gas exists, it turns out that the example of this invention is equal to the activity of long duration.

[0050] When it was used for the part heated by 800 degrees C in example 5 air or air with much CO_2 and moisture and thermal resistance was required, the example of a coat as the example of a compound coat formed of this invention and an example of a comparison was formed in the examination test piece (construction material SS 400, dimension 50mmx30mmx5mm) of an about, and these test pieces were examined under the following conditions to it. The result is shown in a table 5. No.35-36 are an example of this invention, and No.37-39 are an example of a comparison.

Gas presentation O_2 :7% CO_2 :12% H_2O :8% N_2 : Remainder Processing temperature 800 degrees C [0051]

[A table 5]

分類	No.	皮 膜 組 成			試験時間数 (時間)
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	
本 発 明 例	35	$\text{CoNiCrAlY}(M-2)$	クロム酸系(F-1)	耐熱ガラスコーティング フリット(G-6)	50,000
	36	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$	アルコキシシラン系 (F-2)	ポリチタノカーボシラン系 (G-7)	45,000
比 較 例	37	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$	クロム酸系(F-1)		20,000
	38	$\text{Cr}_3\text{C}_2+25\text{NiCr}(C-2)$		耐熱ガラスコーティング フリット(G-6)	30,000
	39	$\text{CoNiCrAlY}(M-2)$			15,000

註：化学成分数値は質量%
*：皮膜が酸化して剝離するまでの時間

[0052] The result of a table 5 shows that the compound coat obtained by this invention is equal to the activity of long duration.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-152307

(P2001-152307A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl.

C23C 4/00
4/10

識別記号

F1

C23C 4/00
4/10

特許庁(参考)

4K031

審査請求 未請求 請求項の数20 巻面(全12頁)

(21)出願番号 特願平11-375950

(22)出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)

(71)出願人 380030823

日映ハード株式会社

東京都中央区八重洲1丁目3番8号

(71)出願人 500017438

株式会社タカミシ

三重県松阪市小黒田町460-1

(73)発明者 佐藤 隆夫

東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日映

ハード株式会社内

(74)代理人 100095854

弁理士 星野 昇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法およびその複合皮膜を有する部材

(57)【要約】

【課題】 耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法の提供

【解決手段】 溶射用の前加工をした基材表面に、単一金属または合金またはサーメットあるいはセラミックスを溶射し、その後酸化物系セラミックスを生成する浸透性の良い封孔液を塗布または含浸し、時効または熱処理を行って封孔処理をした後、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することによりガラス質表層皮膜を形成する。

【効果】 溶融金属、酸、アルカリあるいは腐食性

ガスに対して優れた耐食性を示し、これらの環境に使用する基材の使用寿命が著しく向上される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶射用の前加工をした基材表面に、単一金属または合金またはサーメットあるいはセラミックスを溶射し、その後溶射皮膜内の気孔中で封孔物を形成する浸透性の良い封孔液を塗布または含浸し、時効または熱処理を行って封孔処理をした後、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または90℃以下の温度で焼成することによりガラス質表層皮膜を形成することと特徴とする耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項2】 溶射材料がセラミックスの場合、単一金属または合金または金属とセラミックスからなるサーメットをアンダーコート皮膜として施す請求項1記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項3】 封孔処理およびガラス質皮膜形成処理の各々について、同種液を単独に繰り返し塗布含浸するか、または異種液を組み合わせて繰り返し塗布含浸するか、あるいはこれに焼成処理を組み合わせて繰り返し行う請求項1または2記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項4】 溶射皮膜形成後、封孔処理を行うに際し、溶射皮膜内の気孔中で封孔物を形成する材料を含む封孔液を用いて、塗布含浸を行い、乾燥後そのままガラス質皮膜形成成分を含む処理液をコーティングし、常温乾燥または90℃以下の温度で焼成する請求項1、2または3記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項5】 内部気圧が10〜1トールより低い減圧雰囲気中で封孔液を塗布することにより、封孔液の含浸深度を大きくする請求項1ないし4のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項6】 ガラス質皮膜形成成分の液が、ガラスライニング用の各種酸化物を主成分とする原料からなる液、またはガラスライニング用各種酸化物を主成分とする原料を加熱し、ガラス化したのち粉砕し、微粉化した粉体を主成分とする液であって、前記ガラス質皮膜形成成分はガラス質100%、またはセラミックス、サーメット、金属（合金を含む）、天然鉱物あるいは天然鉱物の加工物粉末を合計で70質量%以下ガラス質成分に混合した液からなり、そのガラス質の中の各種酸化物が焼成後SiO₂:30〜80モル%、Al₂O₃:8モル%以下、ZrO₂:10モル%以下、TiO₂:15モル%以下、B₂O₃:25モル%以下、R_xO_y:15〜10モル%（ただしRはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Cr、Pbのうち1種以上を、Oは酸素を示し、x、yは原子数を示す。）であるガラス質主成分となるように構成された液である請求項1ないし5のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項7】 ガラス質皮膜形成成分の液が、有機金属化合物含有溶液または有機金属ポリマーと無機金属ポリマーのどちらかを含有する溶液あるいはその両方を含む溶液またはこれらに微細無機質粉末を70質量%以下含有させた液である請求項1ないし6のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項8】 形成されたガラス質皮膜の厚さが10〜2000μmである請求項1ないし7のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項9】 複合皮膜の全厚さが合計20〜2500μmである請求項1ないし8のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項10】 当初溶射されるセラミックス皮膜が、Al₂O₃、Al₂O₃-TiO₂、ZrO₂-Y₂O₃、CaO-SiO₂、Al₂O₃-ZrO₂、Cr₂O₃-Al₂O₃、Cr₂O₃またはAl、Ti、Cr、Feの内の1種以上とSc、Yおよび希土類金属の1種以上からなる複酸化物であるセラミックス、または前記複酸化物を5質量%以上含むSi、その他金属の酸化物からなるセラミックスである請求項1ないし9のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項11】 当初溶射されるセラミックス皮膜のアンダーコート材料がNi、Cr、Co、Fe、Mn、Mo、W、Ti、Nb、Al、Yの内の1種以上からなるか、前記金属または合金とCr₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、Y₂O₃、ZrO₂、Cr₃C₂、WC、NbC、WB、CrB、TiB、MoB、ZrBの1種以上とからなるサーメットである請求項2ないし10のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項12】 当初溶射されるサーメット皮膜が、請求項11記載のサーメットである請求項1または請求項3ないし9のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項13】 請求項1の封孔液が、溶射皮膜に塗布または含浸され、時効または熱処理を行って封孔処理をされた後、酸化物系のセラミックスを生成するものである請求項2ないし12のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項14】 封孔剤が有機樹脂溶液の酸化物懸濁液、クロム酸液、無機化合物コロイド液、金属アルコール化合物のアルコール液、金属塩化物の水溶液またはアルコール液、金属燐酸塩水溶液、金属水酸化物コロイド液、金属酸化物微粉のアルコールまたは水懸濁液あるいはこれらの2種以上の混合液である請求項1ないし13のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項15】 浸透性の良い封孔液により、封孔、含浸される浸透深さが溶射皮膜の8.μm以上になっている請求項1ないし14のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項16】 封孔剤が無機化合物コロイド液で、無機化合物がSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂の1種以上からなり、その粒径が5～50nmの微粉で、かつこの無機化合物を5～50質量%含有するコロイド液で、その含有微粉質量1.0に対し、無機バインダーとしてのアルカリ金属珪酸塩が、質量比で0.3～3.0の割合で含まれている液である請求項1ないし15のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項17】 封孔剤に含まれる無機バインダーが磷酸塩系または硼酸塩系である請求項1ないし16のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項18】 封孔剤に用いる金属アルコール化合物が、Si、Al、Ti、Zrの内の1種以上からなるアルコキシド化合物である請求項1ないし17のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項19】 封孔処理を行う前の溶射皮膜表面粗度をRa=1.5～5.0μmに調整する請求項1ないし18のいずれかに記載の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法。

【請求項20】 請求項1ないし19のいずれかにより形成された耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜を有することを特徴とする部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、腐食性溶液や腐食性ガスに曝されても、耐食性があり、かつ耐摩耗性が要求される溶射皮膜、特に溶融金属浴、酸、アルカリ等の薬品水溶液、海水等の塩化物含有液、硫化物含有液や腐食性ガスに対して強い抵抗力を持ち、かつ耐高電圧性やコロナ放電を起こしにくい皮膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 本発明は、先に提案された特開平8-158034号公報記載の発明をさらに改善したものである。先行発明は、最厚み以下の溶射皮膜形成段階において、皮膜に対する封孔処理を行い、さらに溶射皮膜形成を継続するもので、従来法に比べれば耐食性の向上はあるものの苛酷な使用条件下ではまた十分な効果は期待できなかった。

【0003】 また、特開平9-217163号公報に開示された発明は、鉄鋼製基材の表面にアンダーコート溶射を行い、その上に、金属、酸化物、硼化物、炭化物および炭化物サーメットから選ばれた1種以上の材料とガラス材料との混合物を溶射するというものであるが、こ

の発明は、ガラス質混合皮膜を溶射により形成するため、皮膜内に不可逆的な貫通気孔が存在し、問題を残していた。

【0004】 ガラス質皮膜を貫通気孔の生じないように形成することをポイントとした発明として、平成8年9月12日に国際公開された再公表特許W096/27694号公報（公報発行：平成10年4月28日）には、表面にアンダーコート溶射皮膜を形成した基材を、酸化物を主成分とするガラス質原料、ガラスセラミックスを含むグラスライニングまたは珪砂掛けを行い、500～1000℃において0.5～1.0時間焼成するか、溶融ガラス質原料中に浸漬することにより皮膜を形成する技術が記載されている。この方法では表面のガラス皮膜に貫通気孔がないので、貫通気孔はなくなっように見える。しかしながら比較的摩耗しやすいガラス皮膜が消耗すると再び貫通気孔が発生し、耐食性がなくなる欠点があり、施工できる範囲が制限されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記先行技術において、回避が困難であった貫通気孔のない長期間使用に耐える溶射皮膜とガラス質皮膜よりなる複合皮膜をどのようにして形成するか、かつ、溶射皮膜自体の貫通気孔とガラス質皮膜の貫通気孔をそれぞれなくする技術の確立が要求される。しかも、実用に際して耐剥離性が高く、熱衝撃に対しても強い抵抗力を持ち、耐摩耗性、耐食性に優れていることが必要である。本発明は前記従来技術における問題点を解消し、優れた特性を発揮できる皮膜形成方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、基材表面へ形成したセラミックスまたはサーメット溶射皮膜自体に封孔処理を行い、さらにその表面にガラス質皮膜を形成して複合皮膜とすることが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0007】 前記の知見に基づいてなされた本発明は、溶射用の前加工をした基材表面に、単一金属または合金またはサーメットあるいはセラミックスを溶射し、その溶射皮膜内の気孔中で封孔物を形成する浸透性の良い封孔液を塗布または含浸し、時効または熱処理を行って封孔処理をした後、ガラス質形成成分を溶解または蒸溜した液を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または90℃以下の温度で焼成することによりガラス質表面皮膜を形成することを特徴とする耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法ならびに前記複合皮膜を有することを特徴とする部材を要旨としている。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の構成と作用を説明する。本発明においては、アンダーコート溶射皮膜それ自体の貫通気孔をなくし、その上にガラス質皮膜を形成するこ

とにより、貫通気孔をなくす処理をした表層ガラス質皮膜が局部的に摩耗しても全体として皮膜に貫通気孔が生じにくいようにすることを重点に開発された。

【0009】本発明では、まず基材表面に金属、セラミックスまたはサーメットの溶射を行う。セラミックス溶射の場合、必要により事前にアンダーコートを施す。溶射されたままの表面は一般的に粗度 $R_a = 3 \sim 5 \mu m$ となっているので、製品によっては軽く研磨を行うが、粗度調整ブラスト加工を行って、 $R_a = 1 \sim 6 \mu m$ の粗度とする。これは次のガラス質皮膜との密着力を高めるために行うものである。 R_a が小さい場合ガラス質皮膜の密着力は低下し、 R_a が大きすぎる場合には、封孔処理した溶射皮膜とガラス質皮膜の密着性に問題を生じることがある。

【0010】次に前記溶射表面に対して封孔剤を塗布、含浸し、常温乾燥するが必要に応じて乾燥後 $450^\circ C$ 以下で焼成した後ガラス質皮膜形成を行う。封孔剤としては塗布したときの浸透性が高く、加熱によって酸化物セラミックスを生成する液状のものが推奨される。封孔成分粉末を懸濁したゲル状のものも使用可能である。

【0011】使用する封孔剤やガラス質皮膜形成剤の種類によっては、封孔処理および後述するガラス質皮膜形成処理は、塗布、含浸、乾燥または焼成処理の各段階を、または全体を通じて繰り返し行う。繰り返し塗布する溶液として、同種のもので、異種の液を組み合わせて使用することも出来る。この結果本発明の効果を一層顕著なものとする事が出来る。

【0012】封孔処理を行う場合に、皮膜中の気孔内ガスを除去する目的で 10^{-1} トル以下の低圧雰囲気中で実施することが有効である。封孔処理前、この低圧雰囲気内に少なくとも15分間程度保持し、その状態で塗布、含浸等の処理をする。減圧下のため封孔液の揮発が大きくなるが、塗装中も真空ポンプでの吸引を行う。塗布はノズルから噴出させて行なってもよいが、ロール表面に行なう場合、スポンジロール等により行うことが好ましい。

【0013】封孔剤は、溶射皮膜中に深く浸透してセラミックス化し封孔を行うものが望ましい。そのため、耐熱性有機樹脂セラミックス懸濁液、加熱によって Cr_2O_3 を生成するクロム酸、焼成することによって金属酸化物を生成する無機金属化合物の溶液およびコロイド液、金属アルコキシドアルコール溶液、金属塩化物の水溶液またはアルコール溶液、金属硫酸塩水溶液、金属水酸化物のコロイド液、金属酸化物超微粉を含むアルコールまたは水懸濁液あるいはこれらの2種以上の混合液が推奨される。

【0014】封孔剤の溶射皮膜への浸透は少なくとも $8 \mu m$ 以上であることが封孔効果を高くする。浸透深さが少ない場合は、後で行うガラス皮膜との相乗効果も期待できない。封孔剤としてコロイド液を使用する場合に

は、粒径 $5 \sim 50 nm$ の超微粉を $5 \sim 50$ 質量%含むのが良い。そして、コロイドの微粉質量1.0に対して無機バインダーとしてアルカリ金属硫酸塩たとえば Na_2SiO_3 を0.3~3.0の質量比で添加する。封孔後に、 Na_2O-SiO_2 などになりセラミックス間の結合力を高める作用をする。

【0015】無機バインダーとしては、硫酸塩系あるいは硫酸塩系の化合物が使用できる。たとえば $NaPO_3$ は焼成により Na_2O を生成し、 $NaHSiO_3$ は Na_2O-SiO_2 などになりセラミックス間の結合力を高める。封孔剤としてのアルコキシドアルコール系材料は、浸透性、乾燥性にすぐれ、溶液状態で塗布できる特徴があり、封孔効果を最大限に発揮できる。とくにSi、Al、Ti、Zrのアルコキシドアルコール溶液は典型的なもので前記金属の酸化物を形成し、封孔処理に効果的である。この内Siはガラス成分となり、熱膨張係数も小さいため含有量を比較的低く抑えたほうが良い場合もある。

【0016】前記の封孔処理後に行う、ガラス質皮膜の形成は、ガラス質原料を溶媒に溶かした溶液を前記封孔処理した溶射皮膜表面に刷毛塗りまたはスプレーコーティングし、これを乾燥するか必要に応じて焼成するものである。ガラス質原料粉末を懸濁させた液を使用してもよく、焼成温度は $900^\circ C$ 以下で行う。基材の変形を少なくする点から加熱温度はガラス化に必要な温度で低いほうが良い。

【0017】必要に応じて行うガラス質皮膜の熱処理は、熱風発生機または赤外線ランプ等による簡易加熱方式、炉内加熱方式またはバーナー加熱方式によるが、どの手段を採用するかは、ガラス質皮膜の材質、被コーティング物の形状等により選択される。

【0018】ガラス質皮膜を形成する原料としては、溶射皮膜セラミックス成分の熱膨張係数にマッチした熱膨張係数成分を含有したものを選定する。溶射皮膜セラミックスの熱膨張係数は、その成分である Al_2O_3 、 ZrO_2 等に見られるように比較的高く $5 \sim 10 \times 10^{-6}/K$ 程度である。

【0019】仕上層となるように塗布するガラス質皮膜形成液は、無気孔としなければならないのでガラス形成成分である SiO_2 、 B_2O_3 等を多く含む溶液となる。また一旦焼成してガラス化した原料を微粉化し、粘性液として使用しても良い。その場合成分的にはガラス質100%、またはセラミックス、サーメット、金属（合金を含む）、天然鉱物あるいは天然鉱物の加工物粉末を合計で70質量%以下ガラス質成分に混合した液からなり、そのガラス質の中の各種酸化物が焼成後 $SiO_2: 30 \sim 80$ モル%、 $Al_2O_3: 8$ モル%以下、 $ZrO_2: 10$ モル%以下、 $TiO_2: 1.5$ モル%以下、 $B_2O_3: 2.5$ モル%以下、 $RxOy: 1.5 \sim 10$ モル%（ただしRはアルカリ金属、アルカリ土類金属、G

r、Pbのうち1種以上を、○は酸素を示し、x、yは原子数を示す。)であるガラス質主成分となるように構成された液である。すなわち高融点化し、ガラス質となりにくい Al_2O_3 、 ZrO_2 等の含有量を低く抑え、 SiO_2 、 B_2O_3 等を主成分とするガラス質皮膜を形成しようとするものである。なお特許請求の範囲ならびに本文中に記載されている成分化学式は代表組成を示しており、化学式の原子数比には拘束されるものでない。

【0020】ガラス質皮膜形成塗布液は、有機金属化合物すなわち金属アルコキシドアルコール溶液など、または有機および無機金属ポリマー溶液、たとえば珪素ポリマー溶液シリカゲル、オルガノポリシラン、ポリカルボシラン、ポリメタロカルボシラン、ポリシロキサン(シリコン)、ポリボロシロキサンなどを用いる。また、これらに微細無機質粉すなわちセラミックス粉、金属粉または天然鉱物粉が70質量%以下含有させてもよく、溶液がゲル化し、コロイド状となったものでもよい。

【0021】形成されるガラス質皮膜の厚さも重要であり、好ましい範囲は10~2000 μm である。薄すぎれば皮膜の効果がなく、2000 μm を超えると加熱、冷却時の熱応力を増し、剥離性が大きくなる。同様に、複合皮膜の全厚についても検討した結果、好ましい範囲は20~2500 μm であることが確認された。

【0022】ガラス皮膜形成前に基材表面に溶射形成するセラミックス皮膜としては、 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-TiO_2$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 、 $CaO-SiO_2$ 、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3 またはAl、Ti、Cr、Feの内の1種以上とY、Sc、Ce、La等の希土類系金属の内の1種以上とからなる複酸化物セラミックスが、セラミックス溶融温度、基材に対する密着力、基材金属との熱膨張係数差などの点から選定される。特に複酸化物の多くは融点が低く、その表面に形成されるガラス質皮膜との密着性が良好となる。したがって複酸化物の量として5質量%以上含むことが好ましい。全量複酸化物であっても良いことはもちろんである。

【0023】セラミックス溶射皮膜の場合には、アンダーコートとして金属またはサーメット皮膜溶射を併用することも出来る。この場合、セラミックス皮膜との密着力を改善するアンダーコート材が選定されることは言うまでもない。アンダーコート材料としては、Ni、Cr、Co、Fe、Mn、Mo、W、Ti、Nb、Al、Yの内の1種以上からなるが、前記金属または合金と Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_3C_2 、WC、NbC、WB、CrB、TiB、MoB、ZrBの1種以上とからなるサーメットが好ましい成分系であり、基材金属とセラミックス溶射皮膜とのボンド材として使用するものであり、基材に対するセラミックス溶射皮膜の密着力が向上できる。ボンド層の厚さは10~50 μm で十分である。基材側には金

属相の割合を高く、セラミック溶射膜側にはセラミックス成分の含有割合を高くするように、成分的に温度勾配を付けた傾斜溶射法を適用することも可能である。

【0024】ガラス皮膜形成前に基材表面に溶射形成するサーメット皮膜としては、Co、Cr、Ni、Mo、Fe、Al、Ti、Nb、W、Mn、Yより選ばれる1種以上の金属またはそれを主成分とする合金と、セラミックス成分が炭化物、酸化物、硼化物の内の1種以上より構成されるものである。

【0025】金属相として、Co、Ni、Fe、Mnなどがマトリックス成分として好ましく、Cr、Mo、W、Ti、Nbなどは金属相の強化、耐食性の向上等に有効に作用する。また、Al、Ti、Yなどは耐酸化性の向上、セラミックス相との結合力の向上に有効なことが示される成分である。

【0026】サーメット皮膜を構成するセラミックス成分としては、皮膜形成を溶射で行うため、どちらかといえば重金属の化合物が皮膜密着性の点で比較的好結果を与えるが、炭化物、酸化物、硼化物のいずれをも使用できる。もっとも後述して形成するガラス質皮膜が酸化物系であるから、その親和性の点から酸化物系が良い場合がある。また金属との親和力の点から炭化物が好ましい場合もある。

【0027】サーメット皮膜を構成するセラミックス成分のうち炭化物としては、WC、 Cr_3C_2 、NbC、酸化物としては Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 が、硼化物としてはWB、CrB、TiB、MoB、ZrBなどが使用される。これらは単独でも各種組み合わせでも使用できる。このサーメット皮膜がセラミックス皮膜のアンダーコート材として適用できることは言うまでもない。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により形成された複合皮膜は、基材に施される溶射皮膜が酸化物系セラミックスで封孔され、表層にはガラス質皮膜がコーティングされているから、真通気孔がなく、溶融金属、酸、アルカリあるいは腐食性ガスに対して優れた耐食性を示し、これらの環境に使用する基材の使用寿命が著しく向上されて工業的価値が大きく、産業上極めて有用である。

【0029】

【実施例】前記した本発明の優れた効果について実施例により具体的に説明するが、これによって本発明が限定されることはない。

実施例

後述する実施例により封孔処理された溶射皮膜とガラス質皮膜とよりなる複合皮膜をそれぞれの方法により作成し、それらの特性について確認した。

【0030】溶射例(化学成分は質量%)

(1) アンダーコート溶射例1(U-1)

WC-12%Co-3.0%WB

粒度10~50 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(2) アンダーコート溶射例2 (U-2)

Cr3C2-25%NiCr

粒度10~45 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(3) アンダーコート溶射例3 (U-3)

CoNiCrAlY (32%Ni、21%Cr、8%Al、0.5%Y、残部Coの市販品)

粒度10~50 μ m、パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(4) アンダーコート溶射例4 (U-4)

CoCrAlY (23%Cr、13%Al、0.5%Y、残部Coの市販品)

粒度10~50 μ m、パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

【0031】(5) トップコートなし溶射例1 (C-1)

WC-12%Co-3.0%WB

粒度10~50 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(6) トップコートなし溶射例2 (C-2)

Cr3C2-25%NiCr

粒度10~45 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(7) トップコートなし溶射例3 (C-3)

WC-25%NiCr (市販品)

粒度10~45 μ m、パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

【0032】(8) トップコートなし溶射例4 (C-4)

Cr3C2-25% (ハステロイC)

粒度10~45 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(9) トップコートなし溶射例5 (M-1)

20%Ni-Cr市販品パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(10) トップコートなし溶射例6 (M-2)

CoNiCrAlY (32%Ni、21%Cr、8%Al、0.5%Y、残部Coの市販品)

粒度10~50 μ m、パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

【0033】(11) トップコート溶射例1 (T-1)

Cr2O3とY2O3を同モルずつ混合し、成形後、酸化雰囲気中で1600℃、4時間焼成し、これを粉砕分級して粒度10~45 μ mの粉末にした溶射材料をプラズマ溶射機により30 μ m膜厚となるように溶射

(12) トップコート溶射例2 (T-2)

Al2O3-10%TiO2 (市販品)

上記溶射材料をプラズマ溶射機により50 μ m膜厚となるように溶射

【0034】封孔処理例 (化学成分は質量%)

(1) 封孔処理例1 (F-1)

6%重クロム酸水溶液を溶射皮膜に含浸後、450℃、1時間加熱処理して封孔

(2) 封孔処理例2 (F-2)

アルコキシラン系SiO2の1.0%アルコール溶液を溶射皮膜に含浸後、180℃、1時間加熱処理して封孔

(3) 封孔処理例3 (F-3)

無機コロイドSiO2:30%、Na2O:0.5%残部水からなる溶液と、Na2O:10%、SiO2:30%残部水からなる無機バインダー溶液とを1:1で混合した封孔液を溶射皮膜に含浸後、450℃、1時間加熱処理して封孔

【0035】(4) 封孔処理例4 (F-4)

アルコキシラン系SiO2の2.0%アルコール・水混合溶液に、ZrO2コロイド4.0%を含むコロイド水溶液を1:1で混合した封孔液を溶射皮膜に含浸後、200℃、30分間加熱処理して封孔

(5) 封孔処理例5 (F-5)

無機硬化性アクリル系樹脂で、SiO2超微粉を1.0%含む有機溶剤溶液を刷毛塗り後、常温で2時間放置してのち、80℃に昇温、1時間保持

(6) 封孔処理例6 (F-6)

6%重クロム酸水溶液を、10-1トールに減圧した室内で溶射皮膜に塗布後、常圧で450℃、1時間加熱処理して封孔

(7) 封孔処理例7 (F-7)

無機硬化性アクリル系樹脂で、SiO2超微粉を1.0%含む有機溶剤溶液を、10-1トールに減圧した室内で溶射皮膜に塗布後、常温・常圧中で3時間放置

【0036】ガラス質皮膜例 (化学成分は質量%)

(1) ガラス質皮膜例1 (G-1)

シリコン系金属アルコキシドおよびジルコニア系金属アルコキシドを3:1の割合で混合した30%エタノール溶液に、イットリウム安定化ZrO2の粉末(10~40 μ m径)1.0%加えたものをスプレー塗布したのち乾燥し、500℃、1時間焼成する。これを3回繰り返して50 μ m厚の皮膜を形成

(2) ガラス質皮膜例2 (G-2)

Al2O3とエポキシ系有機化合物が化合してなる有機金属ポリマー (商品名T-X-300: [株]タカヨシ社製) にアミン系硬化剤1.5%を加え、シンナーを1.0%添加して希釈し、エアスプレーにより100 μ m/回の厚さにコーティングする。乾燥後20℃/時間で昇温後、180℃、4時間焼成。これを2回繰り返して20.0 μ m厚の皮膜を形成

【0037】(3) ガラス質皮膜例3 (G-3)

ジフェニルオキシド基をもつシリコンポリマーからなる

有機金属ポリマーの有機溶媒溶液に、層状珪酸塩粉末を加えて混合したコーティング剤（商品名TX-400：〔株〕タカヨシ社製）に硬化剤を加え、シンナーを15%添加して希釈し、エアスプレーにより100 μ m/回の厚さにコーティングする。常温で4時間乾燥後、同様にして2層目100 μ m/回、3層目100 μ m/回のコーティングをした後、3日間常温で乾燥硬化させて皮膜を形成

（4）耐熱用ガラス食食用ガラスコーティングフリット（G-4）

商品名TX-800：（株）タカヨシ社製（Na₂O、K₂O：17モル%、MgO、CaO：9モル%、Al₂O₃：4モル%、ZrO₂：4モル%、B₂O₃：15モル%、SiO₂：44モル%その他7モル%となるように原料粉末を配合し、スリッパ粘性調整添加剤と水を加え、湿式ミルで混合したもの（ガラス質分の重量と同重量の8%Y₂O₃部分安定化シリコニア粉末（10～30 μ m粉末）を混合したもの）を50 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、800℃で1時間焼成

【0038】（5）耐熱用ガラスコーティングフリット（G-5）

耐熱用成分となるように、Na₂O、K₂O：17、5モル%、MgO、CaO：2、5モル%、Al₂O₃：0、5モル%、ZrO₂：2、5モル%、B₂O₃：9モル%、SiO₂：63モル%その他5モル%となるように原料粉末を配合し、スリッパ粘性調整添加剤と水を加え、湿式ミルにより混合したものを50 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、870℃で1時間焼成

（6）耐熱用ガラスコーティングフリット（G-6）
Na₂O、K₂O：17、5モル%、MgO、CaO：2、5モル%、Al₂O₃：0、5モル%、ZrO₂：2、5モル%、B₂O₃：9モル%、SiO₂：63モル%その他5モル%となるように原料粉末を配合し、スリッパ粘性調整添加剤に20%のCr₂O₃と水を加え、湿式ミルにより混合したものを70 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、870℃で1時間焼成

（7）ガラス質皮膜例7（G-7）

ポリシランからポリカルボシランを熱分解転位反応で製造する際に、チタニア系金属アルコキシドを加えてポリチタノカルボシランをつくり、有機溶剤を加えた4.0%溶液を刷毛塗りコーティング後、乾燥し830℃に加熱焼成

【0039】実施例1

溶融金属耐食性調査

基材（材質SUS316L、寸法30mm ϕ ×300mm棒）に、本発明により形成された複合皮膜例および比較例としての皮膜例を形成し、溶融金属に対する濡れ性、反応性を検討するための試験片を作成した。この場合の溶射皮膜厚さ（U、T、Cそれぞれの場合）はいずれも50 μ mとした。溶融金属に対する濡れ性および反応性を調査するために行った溶融亜鉛浴中浸漬（450℃）試験結果を表1に示す。No. 1～3は本発明例、No. 4～7は比較例である。

【0040】

【表1】

分	No.	皮 膜 組 成			試験日数（日）		
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	20	40	80
本 発 明 例	1	WC-12Co-377B(C-1)	珪酸塩(F-1)	SiO ₂ -2rO ₂ 系(G-4)	◎	◎	◎
	2	WC-20Co-377B(C-2) -VCrO ₃ (F-2)	珪酸塩(F-2)	SiO ₂ -2rO ₂ 系(G-12)	◎	◎	◎
	3	WC-20Co-377B(C-3)	珪酸塩(F-3)	SiO ₂ -2rO ₂ 系(G-1)	◎	◎	◎
比 較 例	4	WC-20Co-377B(C-1)	—	SiO ₂ -2rO ₂ 系(G-1)	◎	△	△
	5	WC-20Co-377B(C-2)	—	—	△	×	×
	6	WC-20Co-377B(C-3)	珪酸塩(F-1)	—	◎	△	×
	7	WC-20Co-377B(C-2) -VCrO ₃ (F-2)	—	—	△	△	×

注：◎：試験片表面は質量%
5：完全、○：一部に付着があるが完全
△：皮膜剥離または皮膜一部剥離、×：皮膜剥離または皮膜全面剥離

【0041】溶融亜鉛浴中に20日、40日、80日浸漬後取り出して濡れ性および反応性を比較検討したが、本発明方法で形成された溶射・封孔処理・ガラス質被覆の複合皮膜は比較例のものより格段に優れていることがわかる。本実施例は溶融亜鉛のめっき浴に適用した結果であるが、溶融アルミニウムメッキ浴や、溶融亜鉛-5.0%アルミニウムメッキ浴に適用しても同様な結果が得られた。

【0042】実施例2

ボイラーチューブ用耐食性調査

試験片（材質SUS304、寸法50mm×30mm×5mm ϕ ）に、実施例1と同様、本発明により形成された複合皮膜例および比較例としての皮膜例を形成して、これらの試験片に下記の溶融塩粉を蒔き、ガス成分のガス中で500℃に保持した。その結果を表2に示す。No. 8～10は本発明例、No. 11～15は比較例で

ある。

溶融塩成分 NaCl : 7モル KCl : 1モル CaCl₂ : 9モル
MgCl₂ : 3モル
ガス組成 O₂ : 7% CO₂ : 12% HCl : 500ppm
SO₂ : 100ppm H₂O : 8% N₂ : 残部
処理温度 500℃

【0043】

【表2】

分類	No.	反応組成			試験時間(時間)				
		溶融塩組成	被覆皮膜	ガラス質皮膜	100	300	600	700	1000
水 解 明 例	8	CaCl ₂ -25(A)+04(C-4)	加100(T-1)	加100(T-1) TX-800(G-4)	○	○	○	○	○
	9	CaCl ₂ -25(TI)(C-2) -100(T-1)	加100(T-1) (X40)	加100(T-1) TX-800(G-4)	○	○	○	○	○
	10	CaCl ₂ -25(TI)(C-2)	加100(T-1) (X40)	加100(T-1) TX-800(G-4)	○	○	○	○	△
比 較 例	11	インコネの0.2:5:5板付			△	△	△	×	-
	12	CaCl ₂ -25(TI)(C-2)	加100(T-1)		△	×		-	-
	13	CaCl ₂ -25(TI)(C-2) -100(T-1)	加100(T-1)		○	△	×	-	-
	14	CaCl ₂ -25(TI)(C-2)		加100(T-1) TX-800(G-4)	○	○	○	△	×
	15	200(TI)-04(M-2)		加100(T-1) TX-800(G-4)	○	○	△	×	-

註：化学成分数値は質量%
○：健全 △：皮膜少し剥離または一部剥離 ×：皮膜腐食穴または全面剥離

【0044】実施例3

酸性水溶液に対する耐食性調査

実施例2と同じ試験片に、本発明により形成された複合皮膜例および比較例としての皮膜例を形成して、これらを10%硫酸溶液に浸漬し、溶射皮膜が剥離するまでの

日数を比較した。結果を表3に示す。No. 16~22

は本発明例、No. 23~26は比較例である。

【0045】

【表3】

公 報	No.	皮 膜 組 成			試 験 時 間 (時 間)					
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	19.	20.	400	800	800	1000
本 発 明	16	Ni-Cr-P (1)	封孔処理 (F-2)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	×
	17	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-1)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	18	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-3)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	×
	19	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-3)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	20	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-7)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	21	Ni-Cr-P (1) + Cr_2O_3	封孔処理 (F-3)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	×
	22	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)	封孔処理 (F-1)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○	○
比 較 例	23	基材のまま		ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	×	-	-
	24	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-1)		○	○	×	-	-	-
	25	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)		ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	×	-
	26	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)	封孔処理 (F-1)		○	○	○	×	-	-

注：化学成分数値は質量%
○：健全 △：皮膜少し剥離または一部剥離 ×：皮膜剥離または全面剥離

【0046】溶射皮膜が剥離するまでの日数は比較例に比べ本発明例が長くなっており、耐食性が優れていることがわかる。これは溶射皮膜が封孔処理により緻密化されその上にガラス質皮膜をコーティングすることによる複合効果であって、硫酸溶液の浸透をより妨げることによるものである。

【0047】実施例4

400℃以下の腐食性ガスに対する耐食性調査

試験片（材質SS400、寸法50mm×30mm×5

mm.t）に、実施例2あるいは3と同様、本発明により形成された複合皮膜例および比較例としての皮膜例を形成して、これら試験片を Cl_2 ガス1000ppmを含む N_2 雰囲気ガス中、350℃で7日間、14日間、28日間、42日間、56日間曝し、表面状況を比較検討した。その結果を表4に示す。No. 27～29は本発明例、No. 30～34は比較例である。

【0048】

【表4】

分 類	No.	皮 膜 組 成			試 験 日 数 (日)				
		溶 射 皮 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	7	14	28	42	56
本 発 明	27	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-1)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○
	28	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)	封孔処理 (F-2)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	○
比 較 例	29	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)	封孔処理 (F-2)	ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	○	×
	30	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)	封孔処理 (F-1)		×	-	-	-	-
比 較 例	31	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}$ (C-2)		ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	×	-
	32	基材のまま		ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	×	-	-
比 較 例	33	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)			○	×	-	-	-
	34	CoNiCrAlY (J-3) + Cr_2O_3 (T-1)		ガラス質皮膜 (G-2)	○	○	○	×	-

注：化学成分数値は質量%
○：健全 ×：皮膜剥離

【0049】試験結果から、 Cl_2 ガスが存在する腐食

性ガス雰囲気中で高温保持された場合、本発明例が長時

間の使用に耐えることがわかる。

【0050】実施例5

空気中またはCO₂や水分の多い空気中で800℃に加
熱される部所に使用されて耐熱性が要求される場合につ
いての調査

ガス組成 O₂:7% CO₂:12% H₂O:8% N₂:残部
処理温度 800℃

試験片(材質SS400、寸法50mm×30mm×5
mm)に、本発明により形成された複合皮膜例および
比較例としての皮膜例を形成して、これら試験片を下記
条件下で試験した。その結果を表5に示す。No. 35
～36は本発明例、No. 37～39は比較例である。

【0051】

【表5】

分 類	No.	皮 膜 前 成			試験時間数 (時間)
		封 孔 塗 膜	封孔処理	ガラス質皮膜	
本 発 明 例	35	CaO/Cr ₂ O ₃ (N-2)	封孔膜(F-1)	封孔膜(F-1) ガラス質皮膜(G-3)	60,000
	36	Cr ₂ O ₃ +25SiO ₂ (C-2)	封孔膜(F-2)	封孔膜(F-2) ガラス質皮膜(G-7)	45,000
比 較 例	37	Cr ₂ O ₃ +25SiO ₂ (C-2)	封孔膜(F-1)		20,000
	38	Cr ₂ O ₃ +25SiO ₂ (C-2)		封孔膜(F-1) ガラス質皮膜(G-2)	30,000
	39	CaO/Cr ₂ O ₃ (N-2)			15,000

注：化学組成数は質量%

※：皮膜が変化して剥離するまでの時間

【0052】表5の結果から、本発明により得られた複

合皮膜は、長時間の使用に耐えることがわかる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月13日(2000.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 内部気圧が13.3パスカルより低い減
圧雰囲気中で封孔液を塗布することにより、封孔液の含
浸深度を大きくする請求項1ないし4のいずれかに記載
の耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方
法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】封孔処理を行う場合に、皮膜中の気孔内ガ
スを除去する目的で13.3パスカル以下の低圧雰囲気
中で実施することが有効である。封孔処理前、この低
圧雰囲気内に少なくとも5分間程度保持し、その状態で
塗布、含浸等の処理をする。減圧下のため封孔液の揮発
が大きくなるが、塗装中も真空ポンプでの吸引を行う。
塗布はノズルから噴出させて行なってもよいが、ロール

表面に行なう場合、スポンジロール塔により行なうこと
が好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】(3) ガラス質皮膜例3(G-3)

ジフェニルオキシド基をもつシリコンポリマーからなる
有機金属ポリマーの有機溶媒溶液に、層状珪酸塩鉱物粉
末を加えて混合したコーティング剤(商品名TX-400:
【株】タカヨシ社製)に硬化剤を加え、シンナーを
1.5%添加して希釈し、エアスプレーにより100μm
/回の厚さにコーティングする。常温で4時間乾燥後、
同様にして2層目100μm/回、3層目100μm/
回のコーティングをした後、3日間常温で乾燥硬化させ
て皮膜を形成

(4) 耐高温ガス腐食用ガラスコーティングフリット

(G-4)

商品名TX-800:(株)タカヨシ社製(Na₂O、
K₂O:1.5モル%、MgO、CaO:9モル%、Al
₂O₃:4モル%、ZrO₂:4モル%、B₂O₃:1
5モル%、SiO₂:44モル%その他7モル%となる
ように原料粉末を配合し、スリッパ粘性調整添加剤と水、

を加え、湿式ミルびきしたもの) にガラス質分の重量と同重量の8%Y₂O₃部分安定化ジルコニア粉末(10～30μm粉末)を混合したものを50μm厚にスプレ塗布、乾燥後、800℃、1時間焼成

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】

【表1】

分	No.	試料組成			試験回数(F)		
		基材組成	封孔処理	ガラス質成分	2J	40	80
本発明の例	1	WC-12Co-30W(C-1)	加量5(F-1)	SiO ₂ -2Fe ₂ O ₃ (G-1)	○	○	○
	2	WC-12Co-30W(C-1) +Cr ₂ O ₃ (F-1)	SiO ₂ 20/F-1 (F-3)	SiO ₂ -2Fe ₂ O ₃ (G-1)	○	○	○
	3	WC-12Co-30W(C-1)	ガラス質成分 (G-1)	SiO ₂ -2Fe ₂ O ₃ (G-1)	○	○	○
	4	WC-12Co-30W(C-1)		SiO ₂ -2Fe ₂ O ₃ (G-1)	○	○	△
	5	WC-12Co-30W(C-1)			△	×	×
	6	WC-12Co-30W(C-1)	ガラス質成分(F-1)		○	○	×
	7	WC-12Co-30W(C-1) +Cr ₂ O ₃ (F-1)			○	△	×

注：化学組成値は質量%

○：完全 ○：一部含有がある場合

△：皮膜層または被膜一部に存在

×：皮膜層または被膜全部に存在

○：皮膜層または被膜全部に存在

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【表3】

分	No.	成 果 概 要		試 験 条 件 (時 間)						
		溶 融 反 應	封 孔 処 理	ガラス封孔剤	110	200	400	600	800	1000
本	16	Ni-Cr (F-1)	$\text{SiO}_2\text{-VFA (F-3)}$	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	×
	17	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$	加圧 (F-1)	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	18	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$	$\text{SiO}_2\text{-VFA (F-3)}$	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	×
別	19	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$	加圧 (F-1)	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	20	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$	$\text{SiO}_2\text{-VFA (F-3)}$	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	21	WC-20NiCr (G-3)	$\text{SiO}_2\text{-VFA (F-3)}$	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	×
例	22	CoNiCrAlTi (G-3) + $\text{VCrO}_3\text{ (F-1)}$	加圧 (F-1)	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	○	○
	23	材料のまま		450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	×	-	-
	24	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$	加圧 (F-1)	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	×	-	-	-
例	25	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-25NiCr (G-2)}$		450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	○	×	-
	26	CuNiCrAlTi (G-3) + $\text{VCrO}_3\text{ (F-1)}$	加圧 (F-1)	450°C/1h 71-300 (G-2)	○	○	○	×	-	-

注：化学成分値は質量%
○：完全 △：発熱少し腐食または一部引離 ｘ：皮膜剥離または全面剥離
F：真空 G：ガスカル

フロントページの続き

(72)発明者 道方 俊成
東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日鉄
ハード株式会社内
(72)発明者 高野 吉郎
三重県松阪市小黒田町460-1 株式会社
タカヨシ内

Fターム(参考) 4K031 AA02 AB05 AB08 AB09 BA05
CB11 CB14 CB21 CB22 CB23
CB24 CB26 CB27 CB39 CB42
CB44 CB45 DA04 FA01 FA07
FA08 FA10